

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 août 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/058647 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/06, 7/13
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00253
- (22) Date de dépôt international :  
22 janvier 2002 (22.01.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
01/01106 26 janvier 2001 (26.01.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COT-  
TARD, François [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,  
F-92300 Levallois-Perret (FR). DE LA METTRIE,  
Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le  
Vésinet (FR).
- (74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 6,  
rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES COMPRISING A CATIONIC POLY(VINYLLAC-  
TAM)

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLY(VI-  
NYLLACTAME) CATIONIQUE

(57) Abstract: The invention relates to an oxidation-dyeing composition for keratin fibres, in particular for human keratin fibres and more specifically hair, comprising at least one oxidation dye and a cationic poly(vinylactam) in a medium suitable for dyeing. The invention also relates to the dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et en outre un poly(vinylactame) cationique. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

WO 02/058647 A1

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES  
COMPRENANT UN POLY(VINYLLACTAME) CATIONIQUE.**

- 5 La présente invention concerne une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un poly(vinyl lactame) cationique.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.
- 15 Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des
- 20 composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.
- 25 La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.
- Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux afin qu'il
- 30 ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen
- 35 d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales  
5   prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants d'oxydation, et les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient  
10   maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en  
15   apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques, si on introduit (i) soit dans la composition contenant le ou les colorants d'oxydation et éventuellement le ou les coupleurs [ou composition A], soit (ii) dans la composition oxydante [ou composition B], ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace d'un poly(vinyl lactame) cationique.

20

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture d'oxydation pour  
25   fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un poly(vinyl lactame) cationique.

30   Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui contient au moins un colorant d'oxydation et au moins un poly(vinyl lactame) cationique tel que défini ci-après et un agent oxydant.

Par "composition prête à l'emploi", on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut  
35   être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres au moins une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition B contenant au moins un agent oxydant qui est  
5 mélangée juste au moment de l'emploi à la composition A ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un poly(vinyl lactame) cationique tel que défini ci-après étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.

10

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs compartiments.

Un dispositif à 2 compartiments selon l'invention comprend un compartiment renfermant une composition A1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un  
15 colorant d'oxydation, et un autre compartiment renfermant une composition B1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, le polymère poly(vinyl lactame) cationique tel que défini ci-après étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.

20 Un autre dispositif, à 3 compartiments selon l'invention, comprend un premier compartiment renfermant une composition A2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment renfermant une composition B2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renfermant une composition C contenant, dans un  
25 milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère poly(vinyl lactame) cationique tel que défini ci-après, la composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également contenir un polymère poly(vinyl lactame) cationique tel que défini ci-après.

30 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semblerait que les avantages apportés par les poly(vinyl lactame) cationiques selon la présente invention et, tels que  
35 définis ci-après soient en relation avec un comportement de polymères épaississants de type associatif.

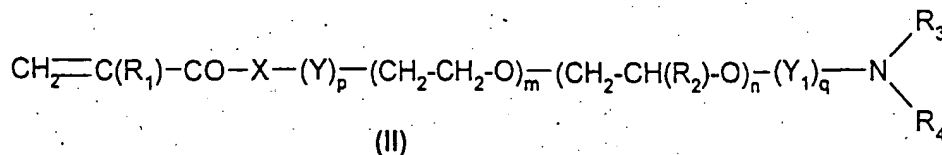
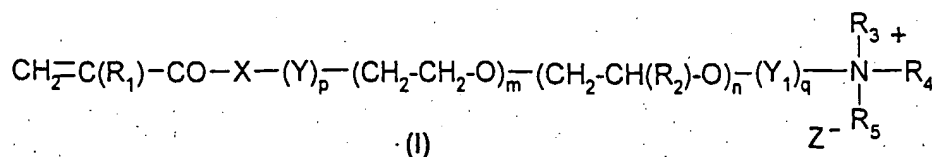
Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

- Leur structure chimique comprend généralement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe, la ou les zones hydrophobes comprenant au moins une chaîne grasse.

#### Polymères polyvinylactames cationiques selon l'invention

Les polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention comprennent :

- 10 -a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinylactame;  
-b) au moins un monomère de structures (I) ou (II) suivantes :



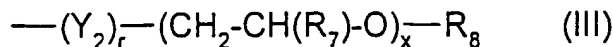
- 15 dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical  $\text{NR}_6$ ,

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_6$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ ,

$\text{R}_2$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,

- 20  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  ou un radical de formule (III) :



Y,  $\text{Y}_1$  et  $\text{Y}_2$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{16}$ ,

- 25  $\text{R}_7$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,

$\text{R}_8$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ ,

p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1,

m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100,

x désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

sous réserve que :

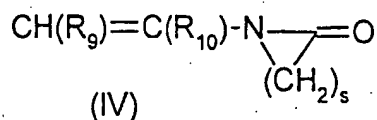
- 5        - l'un au moins des substituants  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  ou  $R_8$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_9-C_{30}$ ,  
           - si m ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,  
           - si m ou n sont égaux à zéro, alors p ou q est égal à 0.

- 10      Les polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés et peuvent aussi être des polymères blocs.

De préférence le contre ion  $Z^-$  des monomères de formule (I) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

- 15      De préférence  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{30}$ .  
           Plus préférentiellement, le monomère b) est un monomère de formule (I) pour laquelle, encore plus préférentiellement, m et n sont égaux à zéro.

- 20      Le monomère vinyl lactame ou alkylvinyl lactame est de préférence un composé de structure (IV) :



- 25      dans laquelle :  
           s désigne un nombre entier allant de 3 à 6,  
            $R_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ ,  
            $R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ ,  
           sous réserve que l'un au moins des radicaux  $R_9$  et  $R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène.
- 30      Encore plus préférentiellement, le monomère (IV) est la vinylpyrrolidone.

Les polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs monomères supplémentaires, de préférence cationiques ou non ioniques.

- 5 A titre de composés plus particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les terpolymères suivants comprenant au moins :
- a)-un monomère de formule (IV),
  - b)-un monomère de formule (I) dans laquelle  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$  et
  - 10  $R_5$  désigne un radical alkyle en  $C_9-C_{24}$  et
  - c)-un monomère de formule (II) dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ .

- Encore plus préférentiellement, on utilisera les terpolymères comprenant, en poids, 40 à
- 15 95% de monomère (a), 0,1 à 55% de monomère (c) et 0,25 à 50% de monomère (b).  
De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet WO-00/68282 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

- Comme polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention, on utilise notamment
- 20 les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de
- 25 lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.

- La masse moléculaire en poids des polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon la présente invention est de préférence comprise entre 500 et 20 000 000. Elle est plus particulièrement comprise entre 200 000 et 2 000 000 et encore plus préférentiellement
- 30 comprise entre 400 000 et 800 000.

- Dans la composition de teinture selon l'invention, le ou les poly(vinyl lactame) cationiques décrits ci-dessus sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ
- 35 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

Colorants d'oxydation

Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

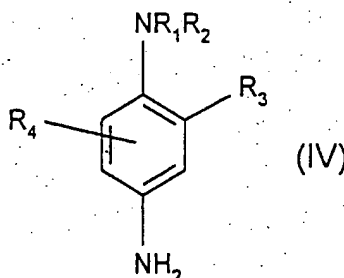
- 5 De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et

- 10 para- aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition avec un acide .

On peut notamment citer :

- (A) les paraphénylènediamines de formule (IV) suivante et leurs sels d'addition avec un  
15 acide :



dans laquelle :

- 20  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;

- 25  $R_1$  et  $R_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido;

- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou  
30 carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ .



$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

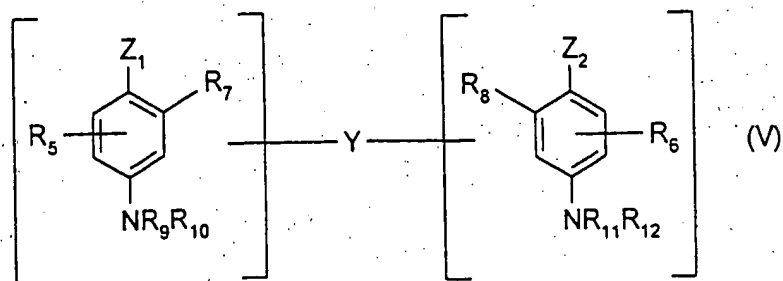
Parmi les groupements azotés de la formule (IV) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl)-paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

-(B) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5 dans laquelle :

- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;
  - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;
  - $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , aminoalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un bras de liaison Y ;
  - $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (V) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

20

Parmi les groupements azotés de la formule (V) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, dialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, trialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

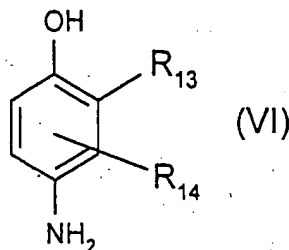
25

Parmi les bases doubles de formules (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la

N,N'-bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl)-éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (V), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (C) les para-aminophénols répondant à la formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

Parmi les para-aminophénols de formule (VI) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β-hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (D) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

-(E) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol ; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

15

20

25

30

35

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-

4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8% en poids environ de ce poids.

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

- 5 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

- 10 La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

- 15 La composition A et/ou la composition B peuvent en outre plus particulièrement contenir, au moins un polymère amphotère ou un polymère cationique différent des poly(vinyl lactame) cationiques selon la présente invention.

Polymères cationiques différents de ceux de l'invention

- 20 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

- 25 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

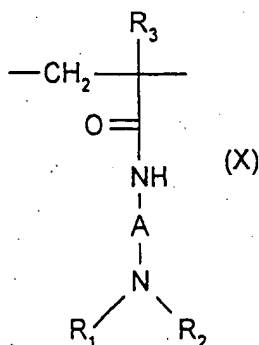
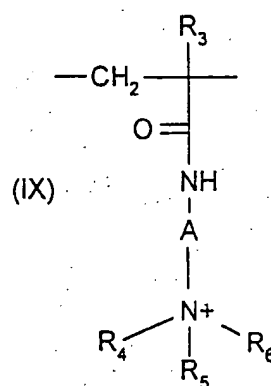
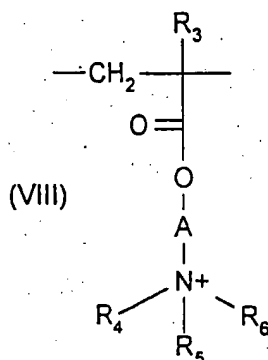
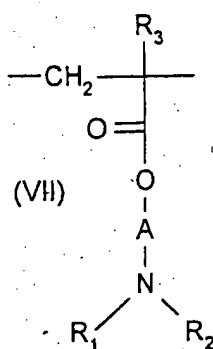
- 30 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

- 5 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

- 10 (1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (VII), (VIII), (IX) ou (X) suivantes:



15

dans lesquelles:

$\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe

20 hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC® par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100® par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN® par la société HERCULES,

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT®" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845®, 958® et 937®". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713® par la société ISP,

- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10® par ISP,



- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT® HS 100" par la société ISP.

5 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR®" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR®" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires  
10 d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et  
15 décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.  
Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les  
20 produits vendus sous la dénomination "Celquat® L 200" et "Celquat® H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements  
25 cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.  
De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C 15, JAGUAR® C 17 ou JAGUAR® C162 par la société MEYHALL.

30 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels  
35 polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

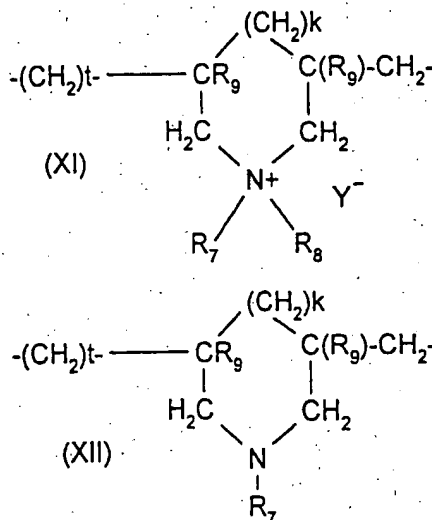
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoylalcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine® F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett® 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170®" ou "Delsette 101®" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

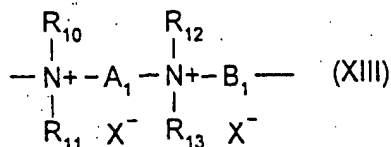
(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (XI) ou (XII) :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat® 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT® 550".

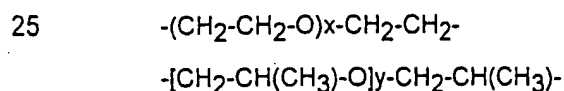
(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (XIII) dans laquelle :

- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH- R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
- A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et
- X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;
- A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :

- a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

- b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
- c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

De préférence, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

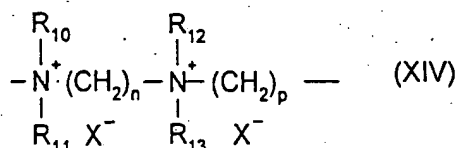
Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

5

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et

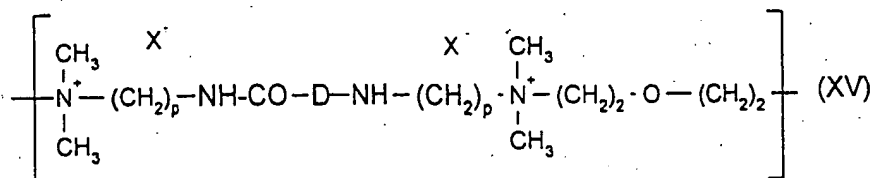
10

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (XIV) suivante:



15 dans laquelle R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X<sup>-</sup> est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

20 (11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (XV) :



25 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X<sup>-</sup> est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

5 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

(13) Les polyamines comme le Polyquart H® vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

10

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de " SALCARE® SC 95 " et " SALCARE® SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

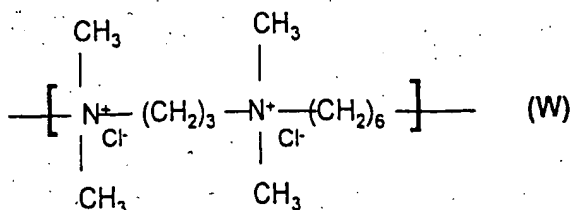
25

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréthènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

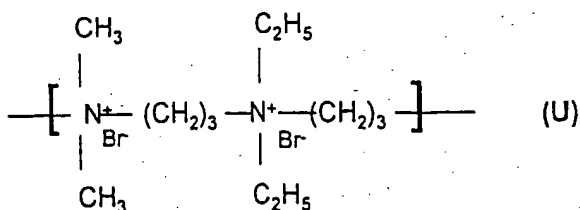
30

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :

35



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



5

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

10

Le ou les polymères cationiques additionnels sont présents dans la composition selon la présente invention dans une concentration pouvant varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

### 15 Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements-carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

20

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

25

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.
- On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART® KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT® 280, MERQUAT® 295 et MERQUAT® PLUS 3330 par la société CALGON.

- (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
  - b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
  - c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

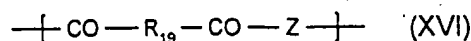
Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.



Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates, d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

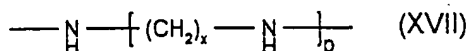
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les  
 5 produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



10 dans laquelle R<sub>19</sub> représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono  
 15 ou bis-secondaire et de préférence représente :

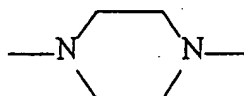
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la  
 20 dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XVII) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

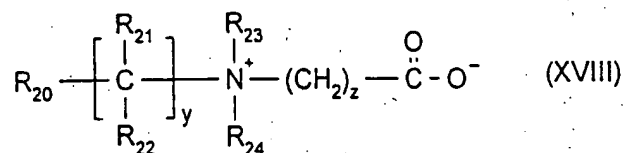


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH- dérivant de  
 25 l'hexaméthylènediamine; ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

- 5 Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

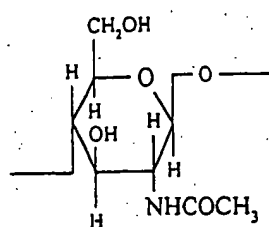


- 10 dans laquelle  $R_{20}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_{21}$  et  $R_{22}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{23}$  et  $R_{24}$  ne dépasse pas 10.
- 15 Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

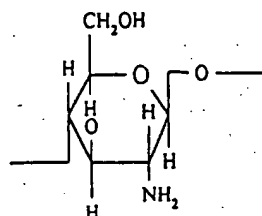
A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination

20 DIAFORMER Z301® par la société SANDOZ.

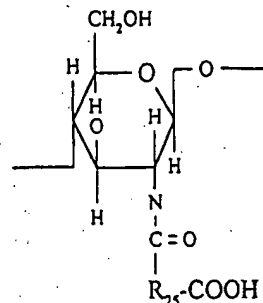
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIX), (XX), (XXI) suivantes :



(XIX)

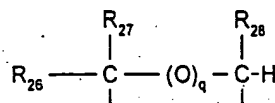


(XX)



(XXI)

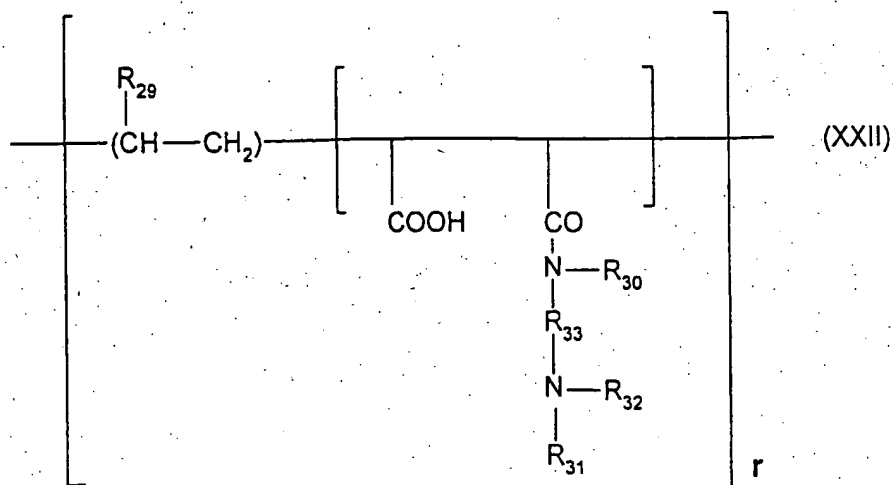
- le motif (XIX) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XX) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XXI) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XXI),  $R_{25}$  représente un radical de formule :



- dans laquelle  $q$  désigne zéro ou 1 ;
- si  $q=0$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- ou si  $q=1$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN®" par la société JAN DEKKER.

- (7) Les polymères répondant à la formule générale (XXII) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle  $R_{29}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $R_{30}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{31}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{32}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :  $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$ ,  $R_{33}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $R_{31}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

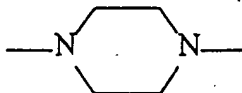
10  $r$  est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

15  $-\text{D-X-D-X-D-}$  (XXIII)

où D désigne un radical

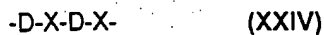


et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote,

20

de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

5 b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée  
 10 ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un  
 15 atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié  
 partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la  
 N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine.  
 20 Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la  
 famille (1).

25

Selon l'invention, le ou les polymères amphotères additionnels peuvent représenter de  
 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus  
 préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

30

Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs.  
 Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein  
 des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

5 (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels  
10 d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) sulfosuccinates, les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) éthersulfosuccinates, les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) amidesulfosuccinates ; les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )  
15 sulfoacétates ; les acyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) sarcosinates et les acyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12  
20 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut  
25 également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

30

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

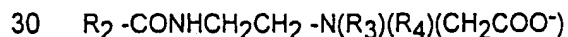
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions  
35 Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être

notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

15 (iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

25 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ , C représente  $-(\text{CH}_2)_z-\text{Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

X' désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$  ou un atome d'hydrogène

Y' désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{SO}_3\text{H}$

- 5  $\text{R}_2'$  désigne un radical alkyle d'un acide  $\text{R}_9-\text{COOH}$  présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{11}$  ou  $\text{C}_{13}$ , un radical alkyle en  $\text{C}_{17}$  et sa forme iso, un radical  $\text{C}_{17}$  insaturé.

- Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les  
10 dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

- 15 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactifs cationiques :

- 20 Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialcylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les  
25 oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

30

Agents épaississants additionnels

- Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents  
35 d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés( hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de



xanthane, gomme de sclérogucane...), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs ioniques ou non ioniques tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN® TR1 ou TR2 par la société  
5 GOODRICH, SALCARE® SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN® 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS® T210 et T212 par la société AKZO.

10 Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que  
15 l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylque, monoéthylque et monobutylque d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le  
20 monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations allant d'environ 0,5 à 20% et, de préférence, d'environ 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition A peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs  
25 antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou  
30 provitamines comme le panthénol, des opacifiants, des polymères associatifs autres que ceux de la présente invention, et en particulier des polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques.

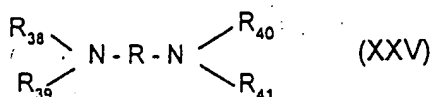
Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants.  
35 Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thiolglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique,

l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- 10 Dans la composition prête à l'emploi ou dans la composition B, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement,
- 15 d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.
- On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.
- 20 Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale A et de la composition oxydante B], est généralement compris entre les valeurs 4 et 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents
- 25 acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi

30 que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XXV) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 5 Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.
- 10 Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions A et B décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis
- 15 éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

- Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation mais sans polymère cationique de l'invention, une composition A" contenant au moins un poly(vinylactame) cationique selon l'invention, et à mélanger au
- 20 moment de l'emploi ces compositions A', A" avec la composition B, puis à appliquer et laisser agir le mélange obtenu comme précédemment.

- Selon lesdits procédés, les compositions A, A' et/ou B peuvent contenir en outre au moins un polymère cationique ou amphotère additionnel et au moins un tensio-actif.

- 25 Un exemple concret illustrant l'invention est indiqué ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

#### EXEMPLE :

- 30 On a préparé les compositions suivantes :  
(quantités exprimées en grammes)

#### Composition oxydante :

- Alcool gras.....2,3
- Alcool gras oxyéthyléné.....0,6
- 35 Amide grasse.....0,9
- Glycérine.....0,5
- Peroxyde d'hydrogène.....7,5

parfum.....qs  
 Eau déminéralisée.....qsp..... 100

Composition colorante:

alcools gras oxyéthylénés.....	32,5
Acide oléique.....	2
Alcool oléique.....	1,8
Amide gras.....	4
Glycérine.....	3
Polymère cationique de formule (W) en solution à 60% dans l'eau.....	2
Polymère additionnel amphotère (Merquat 280).....	2
Agent séquestrant.....	qs
Réducteur.....	qs
Ammoniaque (20% NH <sub>3</sub> ).....	8
Paraphénylènediamine.....	0,324
2-méthyl 4-amino phénol.....	0,369
Polymère selon l'invention**....	1,0MA*
Eau.....qsp.....	100

5 MA\* = Matière Active

Le polymère selon l'invention\*\* est un terpolymère vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide/ chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidoammonium proposé par la Société ISP sous la référence

10 POLYMER ACP-1234.

La composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante.

On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

15

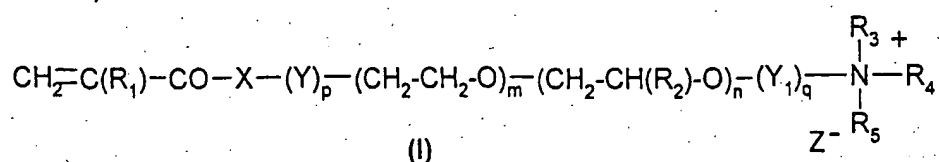
On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampoing standard, à nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance pourpre-rouge puissante.

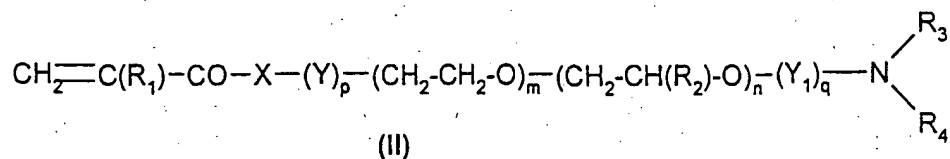
REVENDICATIONS

1. Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère poly(vinyl lactame) cationique comprenant :

- a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinyl lactame;  
-b) au moins un monomère de structures (I) ou (II) suivantes :



10



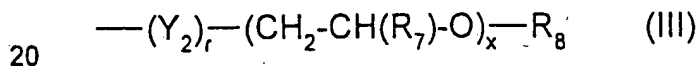
dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical  $\text{NR}_6$ ,

- 15  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_6$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_5$ ,

$\text{R}_2$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

$\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  ou un radical de formule (III) :



20

$\text{Y}$ ,  $\text{Y}_1$  et  $\text{Y}_2$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2-\text{C}_{16}$ ,

$\text{R}_7$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

- 25  $\text{R}_8$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ ,

$p$ ,  $q$  et  $r$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1,

$m$  et  $n$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100,

$x$  désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

$\text{Z}$  désigne un anion d'acide organique ou minéral,

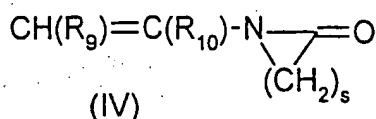
sous réserve que :

- l'un au moins des substituants  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  ou  $R_8$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_9-C_{30}$ ,

- 5      - si  $m$  ou  $n$  est différent de zéro, alors  $q$  est égal à 1,  
       - si  $m$  ou  $n$  sont égaux à zéro, alors  $p$  ou  $q$  est égal à 0.

2.      Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le monomère vinyl lactame ou alkylvinylactame est un composé de structure (IV) :

10



dans laquelle :

$s$  désigne un nombre entier allant de 3 à 6,

$R_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ ,

- 15       $R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ ,

sous réserve que l'un au moins des radicaux  $R_9$  et  $R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène.

3.      Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait que le monomère de formule (IV) est la vinylpyrrolidone.

20

4.      Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que dans les formules (I) ou (II), les radicaux  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{30}$ .

25

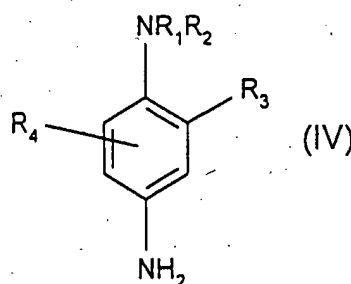
5.      Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère b) est un monomère de formule (I).

6.      Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que dans la formule (I),  $m$  et  $n$  sont égaux à zéro.

30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le contre ion  $Z^-$  des monomères de formule (I) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le ou les polymères poly(vinylactame) cationiques contiennent un ou plusieurs monomères supplémentaires cationiques ou non ioniques.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le
- 10 poly(vinylactame) cationique est un terpolymère comprenant :
- a)-un monomère de formule (IV),
- b)-un monomère de formule (I) dans laquelle  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$  et  $R_5$  désigne un radical alkyle en  $C_9-C_{24}$  et
- 15 c)-un monomère de formule (II) dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ .
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le terpolymère comprend en poids, 40 à 95% de monomère (a), 0,25 à 50% de monomère (b) et 0,1 à
- 20 55% de monomère (c).
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les poly(vinylactame) cationiques sont choisis parmi les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de
- 25 dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.
- 30
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en poids des poly(vinylactame) cationiques est comprise entre 500 et 20 000 000, de préférence comprise entre 200 000 et 2 000 000 et plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.
- 35

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait le ou les poly(vinylactame) cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 5 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait le ou les poly(vinylactame) cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation.
- 15 17. Composition selon les revendications 15 ou 16, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 20 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (IV) suivante :



dans laquelle :

- 25  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$
- 30 substitué par un groupement azoté ;

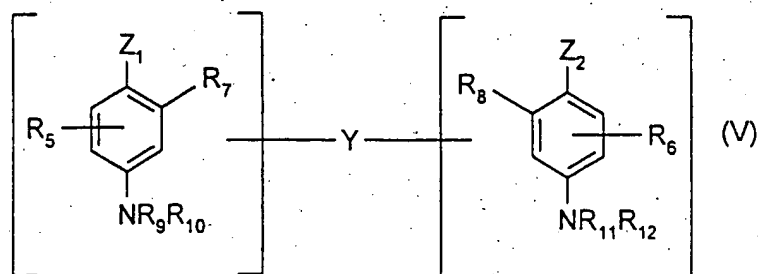


$R_1$  et  $R_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido;

- 5  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

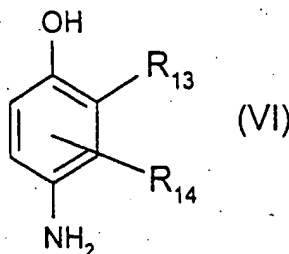
- 10 19. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de structure (V) suivante :



dans laquelle :

- 15 -  $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes
- 20 d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
- $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
- 25 -  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (V) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

20. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les paraaminophénols sont choisis parmi les composés de structure (VI) suivante :



dans laquelle :

- 5  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en
- 10 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

21. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques dont les pyrazolopyrimidines, les dérivés pyrazoliques.

15

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

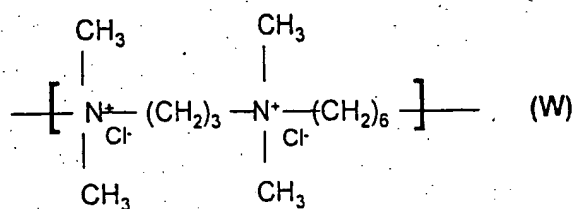
20 23. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

25 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 ou 23, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisée par

30 le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

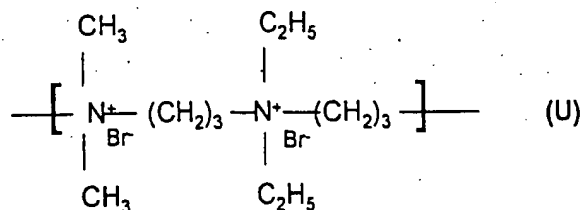
26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
- 5 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère amphotère ou un polymère cationique différent du ou des poly(vinylactame) cationiques tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 10 28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un poly(ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :



15

29. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un poly(ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :

20



30. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthylallylammonium.
- 25

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10

%, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

5 32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

10 33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% en poids, du poids total de la composition.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent épaississant additionnel.

15 35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que l'agent épaississant additionnel est un dérivé de cellulose, un dérivé de guar, une gomme d'origine microbienne, un épaississant synthétique.

20 36. Composition selon les revendications 34 ou 35, caractérisée par le fait que le ou les agents épaississants additionnels représentent 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

25 37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent oxydant et qu'elle est prête à l'emploi.

30 39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.

35 40. Composition selon la revendication 39, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

41. Composition selon la revendication 40, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.
- 5 42. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.
- 10 43. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres au moins une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition B contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition A ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un poly(vinylactame) cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.
- 15 44. Procédé selon la revendication 43, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B), à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.
- 20 45. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation, mais sans poly(vinylactame) cationique défini à l'une quelconque des revendications 1-12, une autre composition A" contenant au moins un poly(vinylactame) cationique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, et une composition oxydante B, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.
- 30 46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 43 à 44, caractérisé par le fait que la composition A et/ou la composition B renferment en outre au moins un polymère

cationique ou amphotère tel que défini à l'une quelconque des revendications 27 à 31 et au moins un tensioactif.

47. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que la composition A' et/ou la composition B renferment en outre au moins un polymère cationique ou amphotère tel que défini à l'une quelconque des revendications 27 à 31 et au moins un tensioactif.

48. Dispositif à 2 compartiments ou « Kit » pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition A1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et qu'un autre compartiment renferme une composition B1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, au moins un poly(vinylactame) cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1-12 étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.

49. Dispositif à 3 compartiments pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition A2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, soit au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment renferme une composition B2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renferme une composition C contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un poly(vinylactame) cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1-12, la composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également contenir un poly(vinylactame) cationique tel que défini aux revendications 1-12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 02/00253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/06 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 956 430 A (TAZI MOHAMMED) 11 September 1990 (1990-09-11) claims 1-11	
A	US 5 143 518 A (CANIVET PATRICK ET AL) 1 September 1992 (1992-09-01) column 10, line 26 - line 32 claims 1-27; examples 10-12	
A	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 November 2000 (2000-11-16) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2002

Date of mailing of the international search report

14/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
 PCT/FR 02/00253

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4956430	A	11-09-1990	CA 2014353 A1 EP 0471743 A1 JP 4504874 T WO 9013577 A1	01-11-1990 26-02-1992 27-08-1992 15-11-1990
US 5143518	A	01-09-1992	FR 2596985 A1 BE 1004391 A4 CA 1283862 A1 CH 674460 A5 DE 3712005 A1 GB 2188948 A ,B IT 1208387 B JP 62242609 A	16-10-1987 17-11-1992 07-05-1991 15-06-1990 22-10-1987 14-10-1987 12-06-1989 23-10-1987
WO 0068282	A	16-11-2000	US 6207778 B1 AU 4200800 A BR 0010360 A CN 1350558 T EP 1194460 A1 WO 0068282 A1	27-03-2001 21-11-2000 13-02-2002 22-05-2002 10-04-2002 16-11-2000



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

• Internationale No

PCI/FR 02/00253

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/06 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 956 430 A (TAZI MOHAMMED) 11 septembre 1990 (1990-09-11) revendications 1-11 ---	
A	US 5 143 518 A (CANIVET PATRICK ET AL) 1 septembre 1992 (1992-09-01) colonne 10, ligne 26 - ligne 32 revendications 1-27; exemples 10-12 ---	
A	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 novembre 2000 (2000-11-16) cité dans la demande -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*A\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e internationale No

PCT/FR 02/00253

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4956430	A	11-09-1990	CA	2014353 A1	01-11-1990
			EP	0471743 A1	26-02-1992
			JP	4504874 T	27-08-1992
			WO	9013577 A1	15-11-1990
US 5143518	A	01-09-1992	FR	2596985 A1	16-10-1987
			BE	1004391 A4	17-11-1992
			CA	1283862 A1	07-05-1991
			CH	674460 A5	15-06-1990
			DE	3712005 A1	22-10-1987
			GB	2188948 A ,B	14-10-1987
			IT	1208387 B	12-06-1989
			JP	62242609 A	23-10-1987
WO 0068282	A	16-11-2000	US	6207778 B1	27-03-2001
			AU	4200800 A	21-11-2000
			BR	0010360 A	13-02-2002
			CN	1350558 T	22-05-2002
			EP	1194460 A1	10-04-2002
			WO	0068282 A1	16-11-2000